

Docket No. 195687U S0 jay

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Frank PRECHTL, et al.

SERIAL NO: 09 648,368

FILED: August 25, 2000

FOR: CHOLESTERIC LAYERED MATERIAL HAVING IMPROVED COLOR STABILITY, AND THE PRODUCTION THEREOF



GAU: 2871

EXAMINER:

*1/ Priority  
Paper  
C. Stanley  
11-16-00*

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<b>COUNTRY</b>	<b>APPLICATION NUMBER</b>	<b>MONTH/DAY/YEAR</b>
GERMANY	199 40 681.2	August 27, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No (s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND,  
MAIER & NEUSLADT, P.C.



22850

Tel: (703) 413-3000  
Fax: (703) 413-2220



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 40 681.2

**Anmeldetag:** 27. August 1999

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Cholesterisches Schichtmaterial mit verbesserter Farbbeständigkeit und Verfahren zu dessen Herstellung

**IPC:** C 09 K, C 09 D, G 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 07. September 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Cholesterisches Schichtmaterial mit verbesserter Farbbeständigkeit und Verfahren zu dessen Herstellung.

#### 5 Beschreibung

- Die Erfindung betrifft cholesterische Schichtmaterialien mit verbesserter Farbbeständigkeit, umfassend wenigstens eine dreidimensional vernetzte, orientierte cholesterische Schicht, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

- Cholesterische Schichten, aus diesen hergestellte Pigmente sowie Zusammensetzungen, welche cholesterische Pigmente enthalten, finden vielfältige Verwendung, beispielsweise im Fahrzeug- oder Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente, wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, bei Geschenkartikeln, bei Schreibutensilien, oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor, bei Druckerzeugnissen aller Art sowie bei der Herstellung von Lacken oder Farben, weiterhin zur fälschungsschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.
- 25 Dabei müssen die cholesterischen Schichten sowie die Pigmente und diese enthaltende Zusammensetzungen eine Reihe von Bedingungen erfüllen, um für die vorgenannten Zwecke einsetzbar zu sein. Zum einen soll der Farbeindruck möglichst brillant sein, zum anderen soll der Farbeindruck möglichst weitgehend von äusseren Stimuli
- 30 unabhängig sein, insbesondere soll er in einem weiten Temperatur- und Druckbereich sowie gegenüber der Einwirkung von Lösungsmitteln stabil sein. Ausserdem sollen die cholesterischen Schichten möglichst dünn sein, so dass die aus ihnen hergestellten Pigmente eine möglichst geringe Dicke aufweisen, wodurch Kosten verringert, und die Anwendungen erleichtert werden.

- Die EP-A 0887398 umgeht das Problem der Empfindlichkeit vernetzter cholesterischer Pigmente gegenüber Lösungsmitteln durch die Entwicklung einer speziellen Matrix, in der die vernetzten cholesterischen Pigmente, die nicht allgemein temperatur- und lösungsmittelstabil sind, eine verbesserte Stabilität zeigen.

- 45 Bei vernetzten cholesterischen Pigmenten, die in einer Matrix eingebettet sind, ist die Empfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln. Deshalb lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe

## 2

zugrunde, cholesterisches Schichtmaterial bereitzustellen, das ausreichende Farbbeständigkeit besitzt.

- Die Aufgabe wurde überraschenderweise durch Bereitstellung eines cholesterischen Schichtmaterials gelöst, umfassend wenigstens eine dreidimensional vernetzte, orientierte cholesterische Schicht, wobei die vernetzte(n) cholesterische(n) Schicht(en) keinen visuell erkennbaren Farbshift zeigt (zeigen).
- 10 Cholesterische Schichtmaterialien welche dieses Stabilitätskriterium erfüllen, zeigen eine überlegene Farbstabilität unter Einwirkung von Temperatur und/oder Lösungsmittel. Gleiches gilt für die aus derartigen Schichtmaterialien abgeleiteten Produkte, wie z.B. Pigmente und Folien.
- 15 Die erfindungsgemässen Schichtmaterialien, und davon abgeleiteten Produkte zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie keinen visuell erkennbaren Farbshift zeigen bei:
- 20 a) Änderung der Temperatur des Schichtmaterials im Bereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $+250^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 0 bis  $250^{\circ}\text{C}$ , oder 0 bis  $200^{\circ}\text{C}$ ;
- b) Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von  $80^{\circ}\text{C}$  bis  $160^{\circ}\text{C}$  oder  $80^{\circ}\text{C}$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und gleichzeitiger Einwirkung eines Verdünnungsmittels, insbesondere eines organischen Verdünnungsmittels; und/oder
- 25 c) 15-minütiger Behandlung bei  $80^{\circ}\text{C}$  in Xylol und anschliessendem Trocknen.
- 30 Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird erfindungsgemäss cholesterisches Schichtmaterial bereitgestellt, dessen Reflexionsmaximum, z.B. nach 15-minütiger Xylolbehandlung bei  $80^{\circ}\text{C}$ , um nicht mehr als etwa 10 nm, wie z.B. 0 bis 8 nm, 0 bis 5 nm oder 0 bis 2 nm, in den höheren oder niedrigeren Wellenlängenbereich verschiebbar ist. Bei einer Veränderung des Reflexionsmaximums im oben angegebenen Bereich liegt kein "visuell erkennbarer Farbshift" im Sinne der Erfindung vor.
- 35 In den erfindungsgemässen cholesterischen Schichtmaterialien weist jede cholesterische Schicht eine mittlere Trockenschichtdicke (Schichtdicke der getrockneten und gegebenenfalls vernetzten Schicht) auf, welche im Bereich von etwa 1  $\mu\text{m}$ , wie z.B. 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$ , auf.

## 3

Sind mehrere Schichten gleichzeitig vorhanden, so sind die Einzelschichtdicken gleich oder verschieden. Damit betrifft ein weiterer Gegenstand cholesterisches Schichtmaterial mit mehreren farbschichtbeständigen cholesterischen Schichten gleicher oder verschiedener Dicke und gleicher oder verschiedener chemischer Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere auch cholesterische Schichtmaterialien welche dreilagig aufgebaut sind und zwischen zwei erfindungsgemässen Farbschicht-beständigen cholesterischen Schichten eine transmittiertes Licht teilweise oder vollständig absorbierende Zwischenschicht aufweisen. Die absorbierende Zwischenschicht kann dabei Eigenschaften besitzen, wie sie z.B. in der PCT/EP 98/05544, PCT/EP 98/05545 oder der DE-A-197 57 699 beschrieben sind. Auf die Offenbarung dieser Schutzrechte wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind cholesterische Pigmente, umfassend wenigstens eine vernetzte orientierte cholesterische Schicht, die erhältlich sind durch Zerkleinern eines oben beschriebenen ein- oder mehrschichtigen cholesterischen Schichtmaterials. Gegenstand der Erfindung sind insbesondere solche Pigmente mit einer mittleren Teilchengrösse im Bereich von 5 bis 50  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von bis zu 5  $\mu\text{m}$ , die ausserdem dadurch gekennzeichnet sind, dass die vernetzte(n) cholesterische(n) Schicht(en) hohe Temperaturstabilität zeigt (zeigen).

Bevorzugt weisen die Pigmente über einen grossen Temperaturbereich, wie z.B. von 20 bis 250°C keinen Farbschift auf. Insbesondere bevorzugt zeigen sie keinen Farbschift bei Temperaturerhöhung auf etwa 80 bis 160°C oder 80 bis 130°C mit oder ohne Einwirkung von organischen Verdünnungsmitteln, wie Toluol und Xylol und anderen Verdünnungsmitteln, wie sie üblicherweise in der Lacktechnologie verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung oben beschriebener cholesterischer Schichtmaterialien durch:

- a) Aufbringen, insbesondere Aufgiessen, und dabei Orientieren einer cholesterischen Beschichtungsmasse, die wenigstens eine vernetzbare Substanz umfasst, auf einen Träger unter Ausbildung einer ersten cholesterischen Schicht,

## 4

- b) Trocknen und Vernetzung der aufgetragenen Schicht, wobei die Bedingungen so gewählt sind, dass man keinen visuell erkennbaren Farbschift unter den oben genannten Bedingungen beobachtet; und

5

- c) Entfernen des Schichtmaterials vom Träger, nachdem gegebenenfalls eine oder mehrere weitere cholesterische Schichten auf die gemäss Schritt a) erhaltenen Schicht aufgetragen wurden. Die Auftragung, Trocknung und Härtung der weiteren Schichten erfolgt dabei in gleicher Weise wie in den Schritten a) und b).

10

- Erfindungsgemäss wurde insbesondere festgestellt, dass die Lösungsmittelbeständigkeit des cholesterischen Schichtmaterials wesentlich von den Härtungsbedingungen beeinflusst wird, wohingegen andere Parameter, wie Schichtdicke, Scherkraft und Trocknungsbedingungen stärker variierbar sind.

- Die Härtungsbedingungen können erfindungsgemäss über verschiedene Stellgrössen, insbesondere Leistung der Strahlungsquelle, Dauer der Härtung (d.h. Verweilzeit im Strahlungsbereich der Strahlungsquelle) und Schichttemperatur während der Härtung optimal eingestellt werden.

- 25 Erfindungsgemäss wurde auch festgestellt, dass durch Variation der Schichttemperatur während der Härtung (z.B. über eine beheizbare Walze) die Haftkraft zwischen einer neu aufgetragenen und der darunterliegenden Cholesterschicht gezielt und damit bedarfsgerecht einstellbar ist. So sind beispielsweise Mehrschichtverbunde mit stabiler Zwischenlagenhaftung und geringer Haftung zum Träger herstellbar, die auf diese Weise gut im Verbund vom Träger abnehmbar sind.

- Vorzugsweise setzt man erfindungsgemäss einen Träger ein, der die Orientierung der darauf aufgegossenen cholesterischen Schicht während der Trocknung und Härtung nicht stört. Weiterhin ist bevorzugt, dass der Träger gegenüber der auf ihn aufgegossenen, getrockneten und vernetzten ersten cholesterischen Schicht eine Haftkraft von weniger als etwa 1 cN besitzt. Geeignete Träger sind dabei ausgewählt unter Kunststoff-, Metall-, Glas- oder Keramikträgern.

- 45 Netzen, Polymernetzen, Glasnetzen, Metallnetzen, Keramiknetzen, auf welche die erste cholesterische Schicht aufgegossen wird. Andere geeignete Releaseschichtmaterialien sind z.B. Poly-

## 5

- amide, Polyacrylate und Teflon. Dies ist besonders dann zweckmässig, wenn eine cholesterische Schicht oder ein Schichtverbund vom Träger entfernt werden muss, z.B. wenn aus dem Schichtmaterial Pigmente hergestellt werden sollen oder ein Polarisatorschichtverbund auf einen anderen Träger übertragen werden soll. Dabei ist die Haftkraft zwischen Kunststoffträger und Releaseschicht vorzugsweise mindestens etwa zwei- bis zehnfach, wie z.B. fünffach, grösser ist als die Haftkraft zwischen Releaseschicht und erster cholesterischer Schicht. Dies begünstigt ein einfaches Ablösen der cholesterischen Schicht oder des Schichtverbundes vom Träger bei gleichzeitigem Verbleib der Releaseschicht auf dem Träger, der dann gegebenenfalls erneut beschichtbar ist.

- Bevorzugt setzt man erfindungsgemässe Beschichtungsmassen für die cholesterische(n) Schicht(en) und die Releaseschicht ein, die unabhängig voneinander eine Viskosität im Bereich von etwa 1 bis 50 mPas besitzen. Ausserdem liegt die Beschichtungsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 1 bis 800 m/min liegt. Der Feststoffgehalt der Beschichtungsmasse liegt gewöhnlich bei etwa 30 bis 70 Gew.-%.

- Gemäss einer bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt die Vernetzung der cholesterischen Schicht(en) und der gegebenenfalls vorliegenden cholesterischen Releaseschicht durch Strahlungshärtung, insbesondere durch Elektronenstrahlen oder UV-Strahlung, bei gleichzeitigem Erwärmen der zu härtenden Schicht. Dabei liegt die Strahlerleistung im Bereich von etwa 50 bis 200 Watt/cm. Die Härtung erfolgt bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, wie z.B. unter Stickstoff.
- Die Schichttemperatur wird während der Strahlungshärtung auf mehr als etwa 60°C, bevorzugt auf mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 90°C, wie z.B. 90 bis 120°C eingestellt.

- Die jeweils optimale Parameterkombination ist vom Fachmann ausgehend von der erfindungsgemässen Lehre im Rahmen weniger Vorversuche ermittelbar.

- Wie in den beiliegenden Ausführungsbeispielen gezeigt wird, erhält man z.B. bei einer Strahlerleistung von 120 W/cm einer Härtungsdauer von 180 msec und einer Schichttemperatur im Bereich 60 bis 100°C Schichtmaterial hoher Lösungsmittelbeständigkeit.

## 6

Gemäss einer weiteren Variante des erfindungsgemässen Verfahrens bringt man auf die zuletzt aufgetragene cholesterische Schicht eine Folie auf und entfernt die eine oder mehreren cholesterischen Schichten im Verbund mit dieser Folie vom Träger.

5

Gemäss einer anderen Variante entfernt man die eine oder mehreren cholesterischen Schichten vom Träger durch Abblasen mit Druckluft, Wasserstrahl oder Wasserdampf und vermahlt zu Pigmenten.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, enthaltend wenigstens ein cholesterisches ein- oder mehrschichtiges Pigment mit verbesserter Farbshift-Stabilität.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung er-

- 15 findungsgemässer Schichtmaterialien oder Pigmente im Fahrzeug- oder Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, in optischen Elementen, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, bei Geschenkartikeln, bei Schreibutensilien, oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushalts-
- 20 sektor, bei Druckerzeugnissen aller Art, bei der Herstellung von Lacken oder Farben.

Die durch die erfindungsgemässen cholesterischen Folien bzw. cholesterischen Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen bedingt

- 25 durch die Vielfalt der erzielbaren Reflektionswellenlängen auch den UV- und den IR-Bereich sowie selbstverständlich den Bereich des sichtbaren Lichtes. Werden die erfindungsgemässen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten, anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen aufgebracht (beispielsweise durch bekannte Druck-
- 30 verfahren) oder in sie eingearbeitet, so erschwert dies das identische Kopieren dieser Gegenstände erheblich. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemässen Pigmente zur fälschungerschwerverenden Bearbeitung von Gegenständen insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder
- 35 anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.

Als optische Elemente im Sinne der Erfindung sind alle Gegenstände gemeint, welche die optischen Eigenschaften nematischer und/oder cholesterischer Flüssigkristalle ausnutzen. Im Einzelnen

- 40 können dies auswahlweise Verzögerungsfolien, Notch-Filter, Farbfilter für Displays, Polarisatoren, aber auch einfach Spiegel für dekorative Zwecke sein. Die dreidimensionale Gestalt der opti-



Insbesondere ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung obiger Zusammensetzungen zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.

- 5 Ein bevorzugtes Einsatzgebiet sind auch Polarisatoren, umfassend ein erfindungsgemäßes Schichtmaterial, gegebenenfalls aufgetragen auf eine Trägerfolie. So können z.B. Breitbandpolarisatoren hergestellt werden, umfassend ein Schichtmaterial mit einer Anzahl von z.B. 3 bis 20 cholesterischen Schichten mit aufeinander
- 10 abgestimmten Reflexionsmaxima, wobei der Polarisator eine Gesamtdicke (ohne Trägerfolie) im Bereich von etwa 2 bis 50  $\mu\text{m}$  besitzt.

- Je nach Anwendungszweck kann das erfindungsgemäße Schichtmaterial auf dem Träger verbleiben, davon abgelöst werden, oder auf
- 15 einen neuen Träger transferiert werden. So können beispielsweise IR-reflektierende Schichtverbunde (mit transparenter Klebeschicht) auf Glas- oder Plexiglasscheiben transferiert werden.

- Geeignete Zusammensetzungen der cholesterischen Schicht sind in
- 20 DE-A-197 38 368.8 sowie 197 38 369.6 der gleichen Anmelderin beschrieben. Auf die Offenbarung bei der Anmeldung wird in vollem Umfang Bezug genommen. Insbesondere geht aus der DE-A-197 38 369.6 hervor, dass es zweckmäßig ist, zur Herstellung cholesterischer Schichten ein durch Verdünnen giessfähig ge-
- 25 machtes cholesterisches Gemisch zu verwenden. Zur Herstellung der Schichten brauchbare cholesterische und nematische Moleküle sind beispielsweise beschrieben in DE-A-43 42 280, 196 02 848, 197 136 38, 195 32 408, 197 04 506, 196 31 658, 197 17 371, 195 41 820, 196 19 460, 197 35 829, 197 44 321 und 197 49 123,
- 30 EP-A-0 358 208, WO 97/00600, 97/49694, 98/03610, 98/04544, 98/14442, 98/23580 und 98/47979, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Vorzugsweise enthalten die cholesterischen Schichten cholesterische Gemische, die ausgewählt sind unter
- 35

- a) mindestens einem cholesterischen, polymerisierbaren Monomer;
- b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren
- 40 Monomer und einer chiralen Verbindung;

c) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Polymer;

- 45 d) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Polymer;

9

$y^1 - y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR stehen, und R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;

5

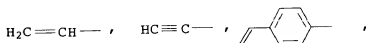
$A^1, A^2$  unabhängig voneinander für einen Spacer mit 1 bis 30 C-Atomen stehen, in welchem die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und,

10

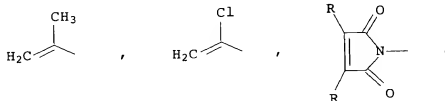
M für eine mesogene Gruppe steht.

Bevorzugte Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  sind

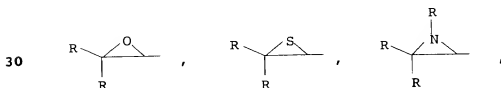
15



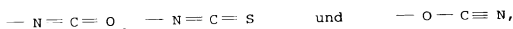
20



25



30



35 wobei die Reste R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen und gleich oder verschieden sein können.

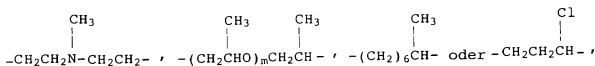
Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können bei-

45 und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können aber entweder in einer zweiten erfindungsgemässen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch

•

•

## 11



5

wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen.

10 Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia



in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

Y<sup>5</sup> Brückenglieder gemäss der Definition für Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-O-;  
20 -O-CH<sub>2</sub>-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

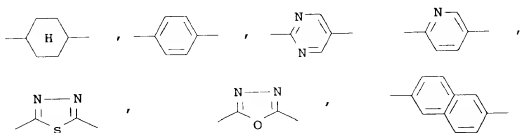
r 0, 1, 2 oder 3,

wobei die Reste T und Y<sup>5</sup> im Falle r > 0 gleich oder verschieden  
25 sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy  
30 oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

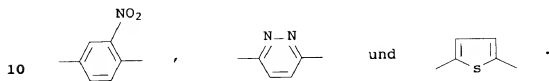
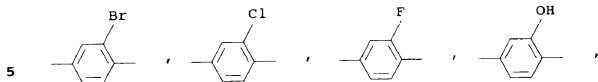
35



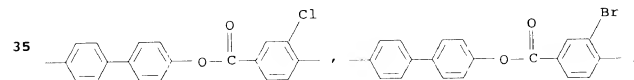
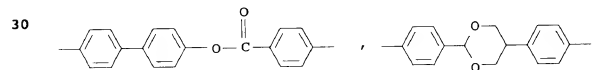
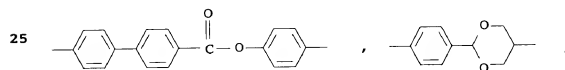
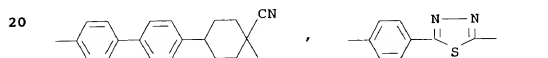
40

45

12

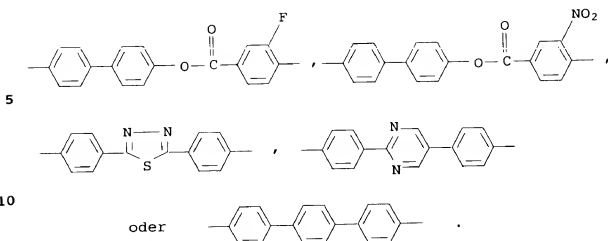


Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:

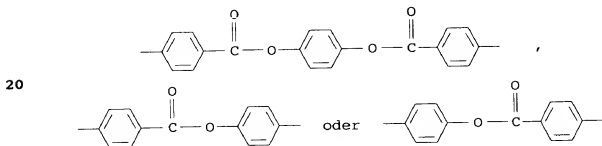


40

13



15 Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln



25

wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

30  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Mono-alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

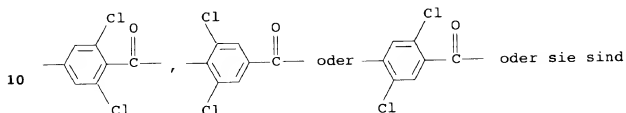
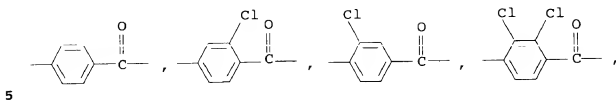
Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben

35 Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurz-kettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl-amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen

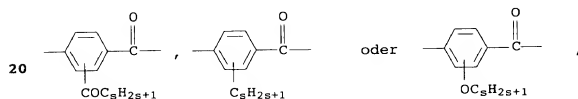
40 enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M ha-

14

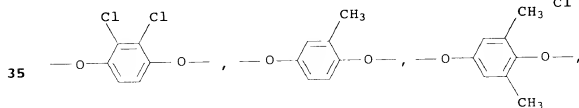
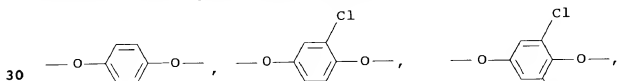


analog mit F, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub> oder CN anstelle  
15 von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



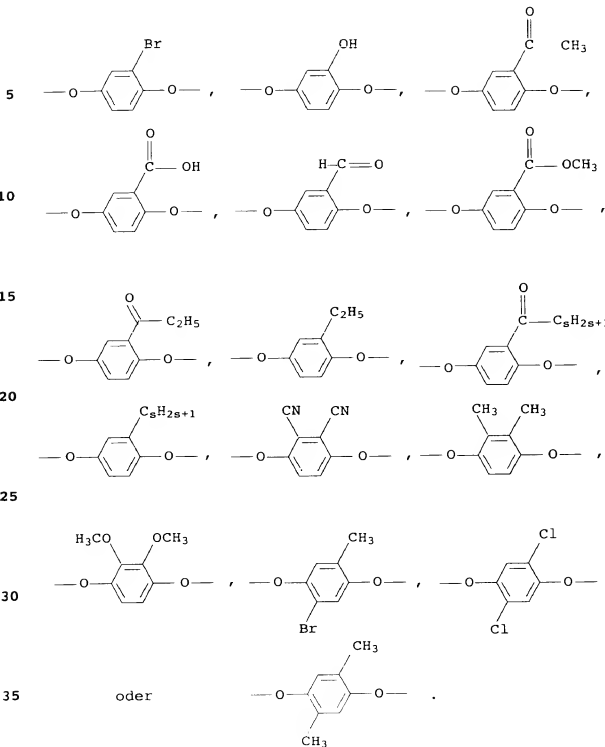
zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

25 Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind:



15

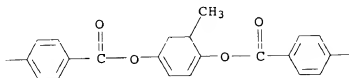
15



Bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen I sind auch solche, in  
 40 denen die Restpaare Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> sowie A<sup>1</sup> und  
 A<sup>2</sup> jeweils gleich sind.



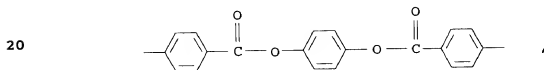
16



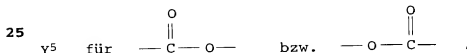
5


- Von den erfindungsgemässen Verbindungen I können auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegen-  
 10 über den reinen Mischungskomponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so dass sie teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.

- 15 In den Mischungen der erfindungsgemässen Verbindungen können nicht nur z.B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel



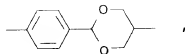
hierbei steht in Formel Ia



- 30 T für drei gleiche gegebenenfalls substituierte Reste  und

r für 2,


- 35 als Molekülfragmente auftreten, sondern z.B. auch "Zweikernringe" Gruppen M der Formeln




40

(hierbei steht in Formel Ia

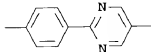
17

T für unterschiedliche  (ungesättigt isocyclisch)  
 Reste


und  (gesättigt heterocyclisch), und


5

r für 1,)

10 oder , hierbei steht in Formel Ia

y<sup>5</sup> für eine chemische Einfachbindung,

15 T für unterschiedliche  (ungesättigt isocyclisch)  
 Reste

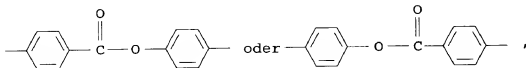
und  (ungesättigt heterocyclisch), und

20

r für 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

25



30

welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der  
 35 Verbindungen der Formel I enthalten, können zusätzlich auch eine  
 oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise ent-  
 stehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem  
 interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in  
 Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher  
 40 Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen  
 sind insbesondere für den Einsatz in optischen Elementen geeig-  
 net.

15 und 18) ist die mesogene Gruppe M, die aus einer oder mehreren der  
 andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Ver-

## 8

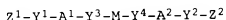
- e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann,

5 im gehärtetem Zustand.

- Durch Härtung wird die Orientierung der cholesterischen Moleküle in der Cholesterschicht fixiert. Bei der Verwendung mehrerer cholesterischer Schichten besitzen diese gleiche oder verschiedene optische Eigenschaften. Sie können insbesondere Licht gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren, d.h. von gleicher oder von unterschiedlicher Farbe sein. Im letztgenannten Fall lassen sich besonders interessante Farbeffekte erzielen. Beispielsweise sind die Schichten von unterschiedlicher Händigkeit, so dass beispielsweise eine Schicht Licht einer bestimmten Wellenlänge linkszirkular-polarisiert reflektiert, wogegen eine andere Schicht Licht derselben Wellenlänge rechtszirkular-polarisiert reflektiert. Vorteilhafterweise erscheint deshalb beispielsweise ein Lack, der erfindungsgemässe Pigmente in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält, besonders brillant, da in der Lackschichten in statistischer Verteilung dem einfallenden Licht zugewandt sind, so dass der Lack sowohl rechts- als auch linkszirkular-polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert, wogegen ein Lack, der nur Pigmente mit nur einer cholesterischen Schicht oder mit mehreren cholesterischen Schichten gleicher Händigkeit enthält, entweder das links- oder das rechtszirkular-polarisierte Licht durchlässt. Durch Ausbildung mehrerer Cholesterschichten unterschiedlicher Reflektionswellenlänge sind Breitbandpolarisatoren herstellbar.
- 30 Die mehreren Schichten können auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften gleich oder verschieden sein. Sie können beispielsweise unterschiedliche Dicke oder Sprödigkeit aufweisen.

- 35 Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäss brauchbarer Beschichtungsmassen (obige Gruppe b)) umfasst als nematische Komponente wenigstens eine flüssigkristalline Verbindung der allgemeinen Formel I

40



(I),

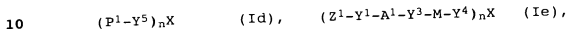
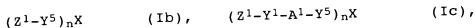
worin

10

## 18

bindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

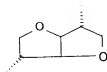
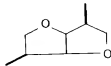
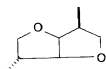
Bevorzugte chirale Verbindungen, die z.B. in Gemischen gemäss 5 obiger Gruppe b) verwendet werden, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie



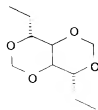
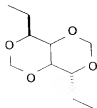
in der die Variablen  $A^1$ ,  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung für die Formel I besitzen,  $P^1$  für einen Rest, ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht,  $n$  für eine Zahl von 1 20 bis 6 steht und  $X$  ein  $n$ -wertiger chiraler Rest ist.

Reste  $X$  sind beispielsweise

25

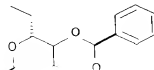
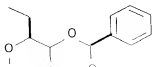


30



35

40



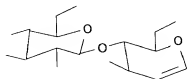
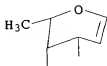
45

19

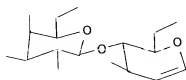
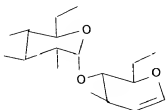
5



10



15



20

25



30



35



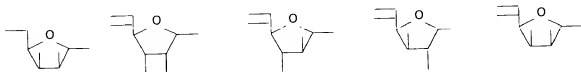
40



45

20

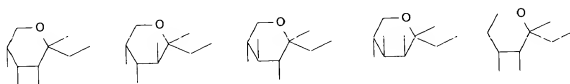
5



10

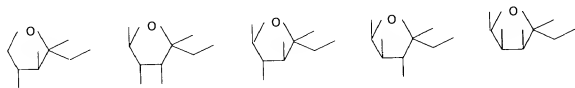


15

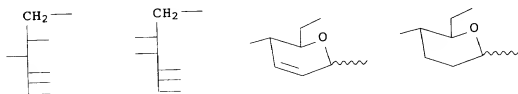


20

25



30



35



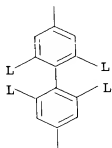
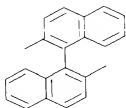
40



45

21

5



wobei

10

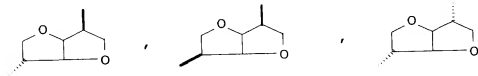
L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

(Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

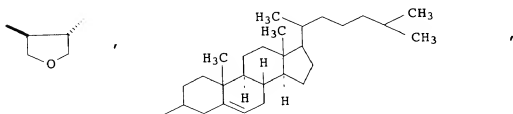
15

Besonders bevorzugt sind z.B.

20

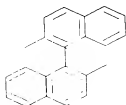


25

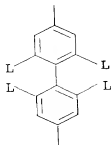


30

35



oder

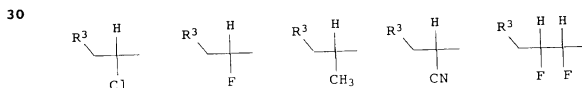
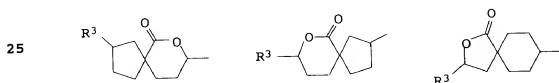
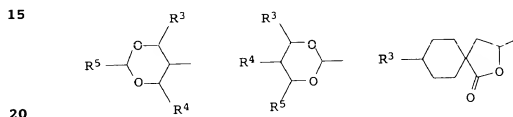
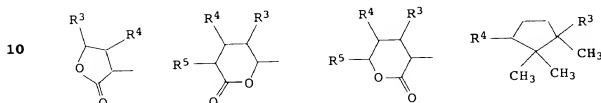
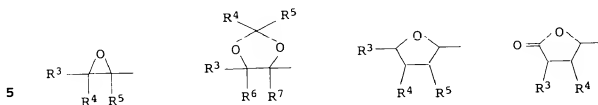


40

Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 47 280 und in den deutschen Patentanmel-

45 weitere Beispiele sind in der DE-A 43 47 280 und in den deutschen Patentanmel-

22



35 worin R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für

- Wasserstoff, oder

40 - einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit oder ohne asymmetrischem Kohlenstoffatom mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

45

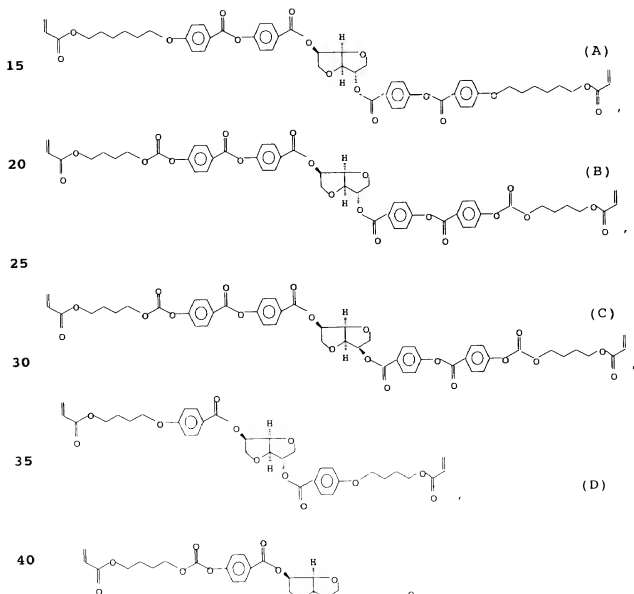


## 23

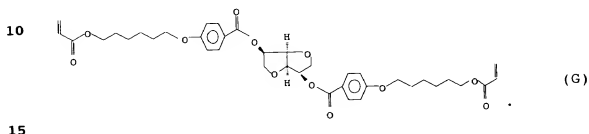
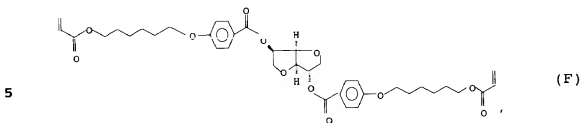
eine oder zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{CH}=\text{CH}$ - ersetzt sein können, stehen, oder

- $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  zusammen auch  $-(\text{CH}_2)_4$ - oder  $-(\text{CH}_2)_5$ - bedeuten können, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

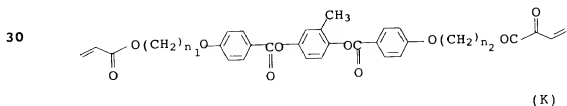
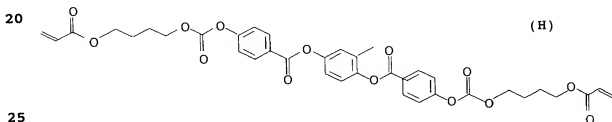
Besonders bevorzugte chirale Komponenten sind folgende Verbindungen (A) bis (G):



24



Als nichtlimitierende Beispiele für geeignete Nematene können folgende Verbindungen der Formeln (H) und (K) genannt werden:



worin  $n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander für 2, 3, 4 oder 6 stehen, wobei das Monomer der Formel (K) vorzugsweise als Gemisch von Verbindungen mit  $n_1/n_2$  gleich 2/3, 2/4, 2/6, 3/4, 3/6, 4/4, 4/6, 6/4 und 6/6 eingesetzt wird. In den Verbindungen der Formeln (H) und (K) kann der Methylsubstituent am zentralen Benzolkern gegebenenfalls auch durch ein Wasserstoffatom ersetzt sein.

45 flüssigkristalline Zustände erzeugen. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photo-

25

- chemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemässen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale
- 5 Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevor-
- 10 zugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so dass beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muss in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepasst werden, dass einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasen-
- 15 verhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der speziellen Anwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine grössere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z.B. für Display-Orientierungsschichten ist eine
- 20 geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

- Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemässen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten
- 25 Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfs-
- 30 stoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur
- 35 sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

- Neben den Verbindungen der Formeln Ia bis Ic können noch weitere
- 40 Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise homopol- oder copolymerisierte nematische Flüssigkristalle sein.

45 stoffe sein.

## 26

- Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Russ, bei den organischen Verbindungen z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, 5 Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren 10 Salze.

- Vor der Auftragung werden die flüssigkristallinen Materialien in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst und gegebenenfalls mit notwendigen Additiven kombiniert. Als Additive können Polyme- 15 risationsinhibitoren beziehungsweise -initiatoren, Verlaufshilfsmittel, Entlüfter, Haftmittel, Bindemittel, Dispergiermittel etc. eingesetzt werden.

- Die cholesterischen Schichten sowie die gegebenenfalls vorhandene 20 Release-Schicht werden hergestellt, indem man auf einen, vorzugsweise beweglichen, Träger eine Schicht des gegebenenfalls reaktiven, giessfähigen cholesterischen Gemischs, vorzugsweise durch Giessen, aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet. Vorzugsweise trägt man das reaktive, giessfähige cholesterische 25 Gemisch in der isotropen Phase auf. In einer bevorzugten Ausführungsform verdünnt man das reaktive, giessfähige cholesterische Gemisch vor dem Giessen und bildet die feste Cholesterenschicht gegebenenfalls unter (d.h. während oder nach) Entfernen des Verdünnungsmittels aus. Die Ausbildung der festen Cholesterenschicht 30 kann durch Vernetzung, durch Polymerisation oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur (Einfrieren der cholesterischen Phase) erfolgen, wobei unter Vernetzung die kovalente Verknüpfung polymerer Verbindungen und unter Polymerisation die kovalente Verknüpfung monomerer Verbindungen zu Polymeren ver- 35 standen wird. Unter Härtung wird Vernetzung, Polymerisation oder das Einfrieren der cholesterischen Phase verstanden. Ein Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als reaktiv bezeichnet, wenn wenigstens eine in dem Gemisch enthaltene Verbindung zur Ausbildung kovalenter Verknüpfungen befähigt ist. 40

- Der bewegliche Träger ist vorzugsweise bandförmig und besteht 45 aus einer Metall-, Papier- oder Kunststofffolienbahn. Das

50 Gew.-% Dispersionsmittel, 50 Gew.-% Dispersionsmittel, 50 Gew.-% Dispersionsmittel

## 27

zugt etwa 55 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des aufzubringenden Gemischs, aufgetragen.

- In dem erfindungsgemässen Verfahren einsetzbare Verdünnungsmittel
- 15 sind beispielsweise lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester wie Ethyl- und Butylacetat, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere
- 10 d) der Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methylethylketon (MEK). Bevorzugt sind organische Verdünnungsmittel mit einem Siedepunkt von unter 140°C.

- Geeignete Verdünnungsmittel sind weiterhin beispielsweise Ether
- 15 und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind
- 20 beispielsweise Ether, wie Dioxan oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08,834,745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

25

- Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere  $C_3$ - $C_6$ -Mono- oder Dicarbonsäuren, mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanolen,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkandiolen oder deren  $C_1$ - $C_6$ -Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und

30

- Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;

- Vinyl- $C_1$ - $C_{12}$ -alkylether, wie Vinyläthyl-, Vinylhexyl- oder Vinyläthylether;

35

- Vinyl-ester von  $C_1$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat Vinyläurat;

- $C_3$ - $C_9$ -Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;

40

- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;

45

## 28

- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen wie Diester von Diolen (einschliesslich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

- 5 Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.

- Auch die Gemische können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel zusätzlich zu dem inerten Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte zusetzbare, polymerisierbare Lösungsmittel
- 15 sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gcw.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.
- 20 Gegebenenfalls kann auch Wasser dem Verdünnungsmittel zugesetzt sein oder sogar als alleiniges Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

- Das vernetzbare oder polymerisierbare Gemisch kann für die
- 25 photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethyla-
- 30 mino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-
- 35 droxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyl-diphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon,
- 40 phenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (h<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(h<sup>6</sup>-Isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenyl-1,6-dioxahexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfo-

- 45 methyloisopropylacrylat, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxol-4-yl-2-methyl-2-propionat

## 29

Die Brillanz der Pigmentschicht kann durch Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel gesteigert werden. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel

- 5 sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

10

Gegebenenfalls enthält das polymerisierbare oder vernetzbare Gemisch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des

- 15 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenzotriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

- 20 Vorzugsweise weist das giessfähige, reaktive cholesterische Gemisch eine Viskosität im Bereich von etwa 0,1 bis 50 mPas, insbesondere etwa 1 bis 10 mPas, gemessen bei 23°C, auf.

- Besonders bevorzugt bringt man das cholesterische Gemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa 5  
25 bis 100 m/min, auf den Träger auf.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Gemisch mittels eines roll coaters, reverse roll coaters, knife  
30 verse roll coaters, slot die, eines kiss coaters oder insbesondere mittels eines Extrusionsgiessers, Rakelgiessers oder Messer-  
giessers, ganz besonders bevorzugt mittels eines Rakelgiessers oder Messer-  
giessers, auf die Unterlage aufgebracht.

- 35 Vorteilhaft wird das Gemisch mittels einer Giessvorrichtung aufgetragen, die das Gemisch beim Auftragen einem hohen Schergefälle unterwirft. Massnahmen zur Beeinflussung des Schergefälles sind dem mit Giessvorrichtungen vertrauten Fachmann geläufig.

- 40 Vorzugsweise wird eine Giessvorrichtung verwendet deren Giessspaltbreite im Bereich von etwa 2 bis 50 µm, insbesondere etwa 4 bis 15 µm liegt. Vorteilhaft ist ausserdem, bei einem Giesserüber-

## 30

Besonders geeignete Vorrichtungen zur Herstellung cholesterischer Schichten sind Beschichtungsmaschinen mit Messergießer-Auftragswerk mit denen sich ein cholesterisches Gemisch auf eine Trägerfolie die über eine mit sehr hoher Rundlaufgenauigkeit laufende Walze geführt wird, aufbringen lässt. Vorteilhafterweise ist das Gießmesser auf einen Präzisionsschlitten montiert, so dass sich ein definierter Spalt gegen die Trägerfolie genau einstellen lässt.

- 10 Die aufgetragene Schicht wird durch eine Trockenvorrichtung, beispielsweise durch einen Umlufttrockner, getrocknet und anschließend, oder anstelle des Trocknens, thermisch, durch UV-Strahlen oder durch Elektronenstrahlen polymerisiert bzw. vernetzt, wobei die Härtung durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlen bevorzugt ist.

Die aufgetragene Schicht wird vorzugsweise bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Verdünnungsmitteln von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der aufgetragenen Schicht, getrocknet. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C über einen Zeitraum von etwa 1 bis 120 Sekunden. Die optimalen Trocknungsbedingungen können dabei an die jeweils verwendete Schichtdicke und Beschichtungsgeschwindigkeit angepasst werden. Auf diese Weise erhält man z.B. gehärtete cholesterische Schichten mit einer mittleren Trockenschichtdicke von 0,2 bis 1 µm. Die Mindesttrockendicke entspricht der Pitchhöhe, das heisst dem Verhältnis von Reflexions-Wellenlänge zu Brechungsindex.

- 30 Die erfindungsgemäss hergestellten cholesterischen Schichten weisen eine mittlere Schichtdickenschwankung von 50 nm oder darunter, wie z.B. weniger als 40, 30, 20 oder 10 nm, auf, was eine hohe Farbkonzanz der cholesterischen Schicht zur Folge hat. Die mittlere Schichtdickenschwankung kann in einfacher Weise, wie z.B. mikroskopisch anhand von Dünnschnitten bestimmt werden. Eine geeignete Bestimmungsmethode kann beispielsweise in Anlehnung an die in der EP-A-0 566 100 beschriebene Methodik durchgeführt werden.

- 40 Als Bindemittel für die Releaseschicht sowie für die cholesterischen Schichten sind auch monomere Mittel und deren Mischungen mit polymeren Bindemitteln einsetzbar. Als monomere

45 Vinyl-, Vinyliden-, Isopren-, Butadien-, Malein- oder Acrylnitril-, Isothiocyanatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind Acryl-, Methacryl- oder Vinylethergruppen. Monomere Mittel mit zwei



## 31

vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Diacrylate, die Divinylether oder die Dimethacrylate von Diolen wie beispielsweise Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetrapropylenglykol.

- 5 Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Triolen wie beispielsweise Trimethylolpropan, ethoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, pro-
- 10 poxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Triacrylate, die Trivinyle-
- 15 ther oder die Trimethacrylate von Glycerin, ethoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Glycerin, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

- 20 Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Bis-trimethylolpropan, ethoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylen-
- 25 oxideinheiten, propoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Bis-trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch
- 30 die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Pentaerythrit, ethoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Pentaerythrit, bei dem die Summe aus
- 35 Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

- Zur Erhöhung der Reaktivität bei der Vernetzung oder Polymerisation an Luft können die Bindemittel und die monomeren Mittel 0,1 bis 10% eines primären oder sekundären Amins enthalten. Beispiele
- 40 für geeignete Amine sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Dibutylamin.

45 unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, Lösungsmitteln, Toinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven erfolgen.

## 32

Als Verdünnungsmittel können Wasser oder organische Flüssigkeiten oder deren Mischungen verwendet werden, wobei organische Flüssigkeiten bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind organische Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unterhalb von 140°C, insbesondere 5 Ether, wie Tetrahydrofuran, Ketone, wie Ethylmethylketon und Ester, wie Butylacetat.

Als Dispergiermittel können niedermolekulare Dispergiermittel, wie beispielsweise Stearinsäure oder auch polymere Dispergiermittel 10 verwendet werden. Geeignete polymere Dispergiermittel oder Dispergierharze sind dem Fachmann bekannt. Insbesondere sind zu nennen sulfonatgruppen-, phosphatgruppen-, phosphonatgruppen- oder carboxylgruppenhaltige Polyurethane, carboxylgruppenhaltige Vinylchloridcopolymere, Polyiminpolyester oder Polyetheracrylate 15 mit oder ohne eingebaute funktionelle Gruppen.

Für die Herstellung von vernetzbaren oder polymerisierbaren pigmenthaltigen Zusammensetzungen können für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren verwendet werden, 20 beispielsweise die oben für die photochemische Polymerisation der cholesterischen Gemische aufgeführten Photoinitiatoren.

Die erfindungsgemässen Schichtmaterialien und Pigmente können grundsätzlich folgende Schichtenfolge aufweisen:

25

- 1) gegebenenfalls einen ersten Träger
- 2) gegebenenfalls eine Releaseschicht,
- 30 3) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 4) gegebenenfalls eine transmittierendes Licht teilweise oder vollständig absorbierende Schicht,
- 35 5) gegebenenfalls einen zweiten, nachträglich auf die Cholesterischicht, z.B. durch Kaschieren, aufgetragenen Träger.

Als Träger dienen vorzugsweise bekannte, vorzugsweise thermoplastische, Filme aus Polyestern, wie Polyethylenterephthalat oder 40 Polyethylenaphthalat sowie Polyolefinen, Cellulosetriacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidoimiden, Polysulfonen, Aramiden oder aromatischen Polyamiden. Die Dicke der Träger

45 kann beispielsweise durch eine Wärmebehandlung, einer Staubentfernungsbehandlung oder ähnlichem unterworfen werden. Der Träger weist vor-

## 33

zugsweise eine mittlere Mittellinien-Oberflächenrauigkeit von 0,03  $\mu\text{m}$  oder weniger, insbesondere von 0,02  $\mu\text{m}$  oder weniger, besonders bevorzugt von 0,01  $\mu\text{m}$  oder weniger auf. Das Rauigkeitsprofil der Oberfläche des Trägers kann durch Füllstoffe, die dem

5 Schichtträger bei dessen Herstellung zugesetzt werden, variiert werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide und Carbonate von Ca, Si und Ti sowie organische feine Pulver von Acrylsubstanzen.

- 10 Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugsweise poliertes Metallband sein, das beispielsweise auch als Endlosband ausgebildet sein kann.

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemässen cholesterischen Schichtmaterials wird vorzugsweise wie folgt durchgeführt.

- a) In einem ersten Schritt wird eine Releaseschicht auf einen Schichtträger mittels einer der oben genannten Giessvorrichtungen aufgetragen, getrocknet und gehärtet. Die Schichtdicke dieser Releaseschicht beträgt etwa 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 0,5 bis 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt etwa 0,5 bis 3  $\mu\text{m}$ . Die Releaseschicht kann eine cholesterische Schicht sein oder eine bindemittelhaltige Schicht mit einem Bindemittel,
- 25 das mit bekannten Methoden gehärtet bzw. vernetzt wird. Das giessfähige Gemisch für die Releaseschicht weist vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von etwa 1 bis 500 mPas auf, insbesondere etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei 23°C. Besonders bevorzugt bringt man das Gemisch mit einer Geschwindigkeit
- 30 von etwa 1 bis 800 Meter pro Minute, insbesondere etwa 5 bis 100 Meter pro Minute auf den Schichtträger. Die Härtung bzw. Vernetzung geschieht vorzugsweise durch Elektronenstrahl- oder UV-Bestrahlung.
- 35 Die Haftung der Releaseschicht auf dem Träger beträgt mindestens 1 cN, vorzugsweise mindestens 3 cN und besonders bevorzugt mindestens 10 cN, was durch die Einstellung der Temperatur und der Bestrahlungsintensität bei der Vernetzung einstellbar ist. Bei UV-Härtung beträgt die Temperatur der zu
- 40 härtenden Schicht mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 90°C, die Dauer der Bestrahlung liegt im Bereich von 5 bis 500 ms bei einer Strahlerleistung von etwa 50 bis
- 45 Die Vernetzung kann auch durch Bestrahlung mit UV-Licht verbunden:

## 34

- Es findet keine störende Diffusion von Bestandteilen des Trägers oder der Releaseschicht in die darüberliegenden cholesterischen Schichten statt;
- 5 - nach dem Ablösen der cholesterischen Schichten von der auf dem Träger verbleibenden Releaseschicht ist dieser für weitere Beschichtungsvorgänge verwendbar.
- 10 b) Anschliessend wird eine erste cholesterische Schicht mit dem gewünschten Cholester oder -gemisch auf die Releaseschicht aufgebracht, getrocknet und gehärtet. Die für die Herstellung der Cholesterschicht verwendete Beschichtungsmasse besitzt vorzugsweise eine vergleichbare oder identische Zusammensetzung wie die Beschichtungsmasse für die Releaseschicht. Die
- 15 Trockenschichtdicke dieser Schicht liegt z.B. im Bereich von etwa 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$ , die Mindestschichtdicke entspricht der Pitchhöhe.
- c) In einem nächsten Schritt wird gegebenenfalls eine zweite
- 20 cholesterische Schicht auf die erste cholesterische Schicht aufgebracht, wobei die Schichtdicke wie bei b) bemessen ist, dann wird wie bei b) getrocknet und gehärtet. Der Giessvorgang erfolgt bevorzugt analog zur Herstellung von b). Auf diese Weise kann eine beliebig grosse Anzahl weiterer cholesterischer Schichten analog aufgetragen werden.
- 25

Die Härtung bzw. Vernetzung der cholesterischen Schichten wird vorzugsweise unter den gleichen Bedingungen wie bei der Releaseschicht durchgeführt. Dabei resultiert für die Haftung

30 jeder der cholesterischen Schichten auf der jeweils unteren Schicht, also z.B. der Releaseschicht oder einer anderen cholesterischen Schicht, ein Wert, welcher im Bereich von kleiner als 1 cN, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,8 cN liegt. Dadurch sind die cholesterischen Schichten überraschend problemlos von der Releaseschicht und gegebenenfalls voneinander

35 separierbar. Durch Variation von Bestrahlungsintensität und/oder Temperatur kann die Haftung der cholesterischen Schichten untereinander bedarfsgerecht eingestellt werden.

- 40 d) Anschliessend können die cholesterischen Schichten von der geträgerten Trägerschicht abgelöst und weiter verarbeitet werden.

45 ~~sten Releaseschicht~~ ~~z.B. durch~~ ~~ein~~ ~~kleines~~ ~~Loch~~ ~~in~~ ~~der~~ ~~Trägerschicht~~ ~~geführt~~ ~~wird~~. In Folge dessen blättert das vernetzte cholesterische Material von

## 35

der Releaseschicht ab. Weitere bekannte Methoden sind gleichfalls geeignet, z.B. das Abziehen des Schichtträgers über eine scharfe Kante, mittels Airknife (Lufttrinkel), Anritzen des Schichtpakets und nachfolgendes Abblasen mittels Druckluft, Wasser- oder Dampfstrahl, Ultraschall, mechanisches Entfernen, wie z.B. Abrakeln, oder Kombinationen davon.

Das nun trägerlose cholesterische Mehrschichtmaterial kann gegebenenfalls durch Zerkleinerung auf die gewünschte Korngrösse zu einem Mehrschichtpigment verarbeitet werden. Dies kann beispielsweise durch Mahlen in Universalmøhlen erfolgen. Die zerkleinerten Pigmente können anschliessend zur Einengung der Korngrössenverteilung, beispielsweise durch einen Siebprozess klassiert werden.

15 Die Farbshift-Stabilität der erfindungsgemässen Schichtmaterialien kann beispielsweise wie folgt bestimmt werden:

Ein Materialstück einer beschichteten Probe, z.B. bestehend aus Schichtträger, Releaseschicht und der oder den darauf beschichteten cholesterischen Schichten wird 15 Minuten in einem auf 80°C erwärmten Xylolbad behandelt und anschliessend getrocknet, was beispielsweise bei ungefähr 80°C während einer Stunde geschehen kann; danach wird das Reflexionsmaximum der so behandelten Probe im Vergleich zu einer unbehandelten Probe mit bekannten optischen Methoden bestimmt und der Farbshift daraus berechnet. Es wurde gefunden, dass dann, wenn dieser so gemessene Farbshift höchstens etwa 5 bis 10 nm, vorzugsweise weniger als 3 nm, beträgt, eine ausreichende Lösungsmittel- oder Temperaturstabilität des erfindungsgemässen cholesterischen Schichten gegeben ist. Insbesondere wurde unter diesen Bedingungen in einer üblichen Lackzusammensetzung mit einem erfindungsgemässen cholesterischen Pigment kein visuell erkennbarer Farbunterschied zwischen 80°C und 130°C Applikationstemperatur festgestellt.

35 Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf beiliegenden Figuren näher erläutert. Dabei zeigt

Figur 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemässen Schichtkombination dar, bestehend aus einem Schichtträger 1, einer darauf aufgetragenen Releaseschicht 2 sowie den darüber beschichteten cholesterischen Schichten 3 bis 8.

45 Klebefolien aus Kunststoffmaterial, die Klebefolien verwenden, um den, das mit einer PET-Referenzfolie eine Haftkraft unter ansonsten gleichen Messbedingungen von etwa 7,3 bis 7,9 cN, insbesondere

## 36

- etwa 7,6 cN, ergibt. Als PET-Referenzfolie dient hier eine PET-Folie, Typ E2R, der Firma Teijin, Dicke 9  $\mu\text{m}$ , Breite 6,35 mm, Oberflächenrauhigkeit nach DIN 4768:  $R_z = 0,86 \mu\text{m}$ , nach DIN 4768/1:  $R_a = 0,012 \mu\text{m}$ , nach EP-B-0 032 710 (Interferenzkontrast-
- 5 verfahren): 75 bis 125 nm. Die Klebeschicht ist nach oben gerichtet und von der Platte abgewandt. Der zu messende Verbund, bestehend aus dem Schichtträger 1 und der Cholesterschicht 2 wird so aufgebracht, dass eine Cholesterschicht 2 mit der Klebeschicht des Klebebands 18 in Kontakt kommt, wie in Figur 2A dargestellt.
- 10 Das freie Ende des Verbundes wird nun so abgebogen, dass es einen Winkel von  $160^\circ$  mit der Ebene der Metallplatte 17 bildet. Mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,1 mm pro Sekunde wird das freie gegen das aufgeklebte Bandende in Pfeilrichtung gezogen, wobei die Zugkraft im Band ständig zunimmt, bis der Schichtver-
- 15 bund an der Stelle C (Figur 2B) aufreißt. In der Figur 2D ist der Kraftverlauf dargestellt und der Punkt A ist der Abrisspeak des Schichtverbundes. Im weiteren Verlauf der Messung wird die Haftfestigkeit der Cholesterschicht 2 zum Träger 1 gemessen, wie in Figur 2C dargestellt. Im Kraftdiagramm Figur 2D bedeutet der
- 20 Punkt B die Haftfestigkeit der Cholesterschicht auf dem Träger.

Die Zugspannungen im Schichtverbund werden mit einem hochauflösenden Sensor erfasst und als Abzugskraft in cN mit einem y-T-Schreiber registriert.

- 25 Figur 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Farbshift und verschiedenen Härtingsbedingungen

Beispiel 1: Herstellung von cholesterischem Schichtmaterial

- 30 a) Herstellung einer cholesterischen Releaseschicht

- Mit Hilfe einer Giessvorrichtung, wie sie in der deutschen Anmeldung Aktenzeichen 19738369.6 näher beschrieben ist, wird ein Ge-
- 35 misch bestehend aus 45 Teilen Cholesterenmischung (93,2% nematische Komponente gemäss Formel (K,n = 4) und 3,7% chirale Komponente gemäss Formel (D), 3 Teile Photoinitiator Irgacure<sup>®</sup> 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0,1 Teil Byk 361 (von Fa. Byk) und 55 Teile Methylethylketon) auf eine 15  $\mu\text{m}$  dicke Polyesterfolie mit
- 40 einer Giessgeschwindigkeit von 10 m/min aufgebracht. Das giessfertige Gemisch hatte eine Viskosität von 6 mPas. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf  $65^\circ\text{C}$

- 45 Zeit von 10 Sekunden beträgt und anschliessend über eine Walze der Schichtverbund trägerseitig über eine auf  $95^\circ\text{C}$  temperierte Walze geführt, der gegenüberliegend auf einem Teil des Umfangs

## 37

eine handelsübliche UV-Bestrahlungseinrichtung (Lampenleistung 120 Watt/min) angeordnet war. Die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$  und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei einer Wellenlänge von 505 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht auf schwarzem Hintergrund bei senkrechtem Aufblick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut. Haftkraft auf Träger > 7,6 cN.

10

## b) Herstellung der ersten cholesterischen Überbeschichtung

Es wurde analog verfahren wie unter a) beschrieben, nur wurden dem Cholesterengemisch 80 Teile Methylethylketon zugegeben. Die Viskosität betrug danach 3 mPas, gemessen bei 23°C. Die Giessgeschwindigkeit betrug 20 m/min; die Giesslösung wurde so auf die Releaseschicht aufgetragen, wobei die Trockenschichtdicke auf 0,8  $\mu\text{m}$  eingestellt wurde. Die Trocknungs- und Härtingsbedingungen waren wie bei der Herstellung der Trägerschicht. Haftkraft auf Releaseschicht = 0,8 cN.

## c) Herstellung der zweiten cholesterischen Überbeschichtung

Es wurde in allen Parametern verfahren wie unter b), wobei die so hergestellte Schicht auf die erste cholesterische Schicht aufgetragen wurde. Haftkraft auf 1. cholesterischer Schicht = 1,5 cN.

## Beispiel 2: Herstellung eines cholesterischen Effektpigments

## 30 a) Entfernen des Zweischichtverbundes von der Trägerfolie

Der gemäss Beispiel 1 hergestellte geträgerte Zweischichtverbund wird von der Polyesterträgerfolie entfernt, indem der Verbund quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Zweischichtverbund wird in Form von Flocken aufgefangen. Die Zweischichtflocken sind 1,6  $\mu\text{m}$  dick und zeigen auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Flocken schaut.

10 werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz

## 38

mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert. Das so hergestellte Pigment besitzt, da die gegenseitige Haftung des Zweischichtverbundes relativ gering ist, nach dem Mahlvorgang eine Dicke von 800 nm und zeigt eine hervorragende Brillanz.

5

## Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde lediglich eine cholesterische Schicht auf der Releaseschicht aufgebracht (Haftkraft 0,6 cN).

10

## Beispiel 4

Es wurde verfahren wie im Beispiel 1, jedoch wurden 5 cholesterische Schichten nacheinander aufgetragen (Haftkraft der fünf Schichten untereinander 0,6 cN).

15

## Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, jedoch wurde die cholesterische Schicht mit einer Trockenschichtdicke von 3,5 µm aufgetragen (Haftkraft 0,8 cN).

20

## Vergleichsbeispiel 1

25

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, jedoch wurde die Vernetzung der cholesterischen Schicht bei 23°C durchgeführt.

## Vergleichsbeispiel 2

30

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, jedoch wurde die Vernetzung der cholesterischen Schicht bei 60°C durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt das Ergebnis der Schichtproben, welche gemäss den Beispielen sowie den Vergleichsbeispielen erhalten wurden, bezüglich Farbshift nach Xyloltest und Brillanz.

35

Die oben jeweils angegebenen Haftungswerte betreffen die Haftung der cholesterischen Schicht auf der Trägerschicht. Die Haftung der Trägerschicht auf dem Schichtträger betrug bei allen Beispielen sowie Vergleichsbeispielen mehr als 8,6 cN.

40



Tabelle 1

	Probe gemäss	Brillanz	Farbshift
5	Beispiel 1 (Releaseschicht)	gut	- 1 nm
	Beispiel 3	gut	- 1 nm
	Beispiel 4	gut	- 4 nm
	Beispiel 5	schlecht	- 1 nm
	Vgl.bsp. 1	gut	-22 nm
10	Vgl.bsp. 2	gut	-19 nm

- 15 Wurden analog den Beispielen 1 bis 4 die UV-Härtungstemperaturen bei 100°C statt bei 90°C durchgeführt, so wurden ebenfalls sehr gute Ergebnisse bezüglich Haftung d.h. Ablösung der cholesterischen Schicht(en) von der Releaseschicht, sowie Brillanz und Farbshift erzielt.

#### 20 Beispiel 6

- 100 g einer nematischen Verbindung der Formel (K,n = 4) wurden mit 3,25 g chiraler Verbindung der Formel (D), 103,25 g Tetrahydrofuran, 5 g einer 1%igen Lösung von Byk 361 in Tetrahydrofuran sowie 2 g Irgacure 184 zu einer klaren Lösung verrührt. Dieses Gemisch wurde mittels eines Messergrießers bei einem Grießüberdruck von 0,2 bar auf einen 14 µm dicken PET-Schichtträger mit einer Trockenschichtdicke von 2,5 µm beschichtet. Die Verweilzeit in der auf die Grießvorrichtung folgenden Trockenzonen betrug 24 s bei 85°C. Die Grießgeschwindigkeit betrug 10m/min. Die Vernetzung erfolgte mit einer UV-Lampe mit 120 W/cm Leistung unter Stickstoffatmosphäre bei 100°C.

- 35 Die so erhaltene Schicht ergab auf einer schwarzen Unterlage einen tiefroten brillanten Eindruck mit einer starken Winkelabhängigkeit zu schwarz bei Schrägbetrachtung.

#### Vergleichsbeispiel 3a

- 40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 6, jedoch betrug die Temperatur während der Vernetzung 60°C.

- 45 zungstemperatur 25°C.

## 40

Um die Lösemittelbeständigkeit der vernetzten Schichten zu überprüfen, wurde jeweils ein Teststreifen mit einer Fläche von 2 x 5 cm bei einer Dauer von 15 min in einer auf 80°C gebrachten Xylollösung gebadet, anschliessend 60 min bei 80°C getrocknet und auf Farbveränderungen in einem handelsüblichen Spektrometer vermessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle 2. Ausserdem wurde die Haftkraft der cholesterischen Schichten auf dem Schichtträger gemessen.

10 Tabelle 2

	Reflexionsmaximum vor Behandlung	Reflexionsmaximum nach Behandlung	Haftkraft
15 Beispiel 6	721 nm	721 nm	> 8 cN
Vgl.bsp. 3a	715 nm	703 nm	0,7 cN
Vgl.bsp. 3b	718 nm	671 nm	0,3 cN

20 Beispiel 7

100 g einer nematischen Verbindung der Formel (K,n = 4) wurden mit 4 g chiraler Verbindung der Formel (D), 104 g Tetrahydrofuran, 5 g einer 1%igen Lösung von Byk 361 in Tetrahydrofuran sowie 2 g Irgacure 184 zu einer klaren Lösung verrührt. Dieses Gemisch wurde mittels eines Messergiessers bei einem Giessüberdruck von 0,2 bar auf einen 14 µm dicken PET-Schichtträger mit einer Trockenschichtdicke von 2,5 µm beschichtet. Die Verweilzeit in der auf 30 Die Giessvorrichtung folgenden Trockenzone betrug 24 s bei 85°C. Die Giessgeschwindigkeit betrug 10 m/min. Die Vernetzung erfolgte mit einer UV-Lampe mit 120 W/cm Leistung unter Stickstoffatmosphäre bei 100°C.

35 Die so erhaltene Schicht ergab auf einer schwarzen Unterlage einen grünen brillanten Eindruck mit einer starken Winkelabhängigkeit zu blau bei Schrägbetrachtung.

Vergleichsbeispiel 4a

40

Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch betrug die Temperatur während der Vernetzung 60°C.

## 41

Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch betrug die Vernetzungstemperatur 25°C.

- Um die Lösemittelbeständigkeit der vernetzten Schichten zu überprüfen, wurde jeweils ein Teststreifen mit einer Fläche von 2 x 5 cm bei einer Dauer von 15 min in einer auf 80°C gebrachten Xylollösung gebadet, anschliessend 60 min bei 80°C getrocknet und auf Farbveränderungen in einem handelsüblichen Spektrometer vermessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle 3. Ausserdem wurden die Haftkraft der cholesterischen Schichten auf dem Schichtträger gemessen.

Tabelle 3

	Messung vor Behandlung	Messung nach Behandlung	Haftkraft
Beispiel 7	524 nm	523 nm	> 8 cN
Vgl.bsp. 4a	525 nm	519 nm	0,6 cN
Vgl.bsp. 4b	525 nm	506 nm	0,3 cN

## Beispiel 8

- Zunächst wurde verfahren wie in Beispiel 6. Danach wurde auf die so erhaltene Schicht noch eine zweite cholesterische Schicht identischer Zusammensetzung und Dicke ebenfalls gemäss Beispiel 6 aufgetragen. Da die 1. Schicht, wie im Beispiel 6 gezeigt, sehr lösungsmittelresistent ist, wird beim Beguss der 2. Schicht die 1. Schicht nicht angelöst, was sich in einer niedrigen Haftung der 2. auf der 1. Schicht widerspiegelt (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4

	Schichtdicke	Haftkraft
2. cholesterische Schicht	2,5 µm	0,4 cN
1. cholesterische Schicht	2,5 µm	> 8 cN
PET-Schichtträger	14 µm	

Beispiel 5

15

## 42

Es wurde verfahren wie im Beispiel 8, jedoch wurde die 1. cholesterische Schicht bei 60° UV - gehärtet. Die mit diesem Schichtverbund erhaltenen Haftfestigkeiten zeigt die Tabelle 5.

5 Tabelle 5

	Schichtdicke	Haftkraft
2. cholesterische Schicht	2,5 µm	2,3 cN
10 1. cholesterische Schicht	2,5 µm	0,7 cN
PET-Schichtträger	14 µm	

Wegen der erhöhten Haftfestigkeit der 2. auf der 1. Schicht sind beide nur zusammen vom Schichtträger abtrennbar. Der abgelöste Schichtverbund zeigt nach dem oben beschriebenen Mahlvorgang nur einen mässigen Delaminierungsgrad, das heisst bei einer mikroskopischen Betrachtung des Verbundes werden vermehrt zusammenhängende Zweischichtflocken beobachtet.

20 Beispiel 9

Die gemäss Beispiel 8 und den Vergleichsbeispielen 3a, 3b, 4a und 4b erhaltenen cholesterischen Schichten wurden mittels Luftmesser vom Schichtträger abgetrennt und jeweils zu Pigmenten mit einer Flockengrösse von 35 µm gemahlen. Diese Pigmente wurden in eine Spritzrezeptur, bestehend aus einem mit Melamin vernetzten CAB-haltigen Einbrennlack mit einem Festkörpergehalt von 20% und einem Lösemittelgehalt von 80%, bestehend aus einer Mischung von Xylol, Butylacetat, Essigester eingearbeitet. Die Mischung wurde auf ein schwarzes Musterblech mit einer Trockenschichtdicke von 25 µm gespritzt, wobei die Pigmentkonzentration jeweils 4% betrug. Danach wurden die Beschichtungen Einbrenntemperaturen von 80, 130 sowie 160°C bei einer Einbrennzeit von jeweils 30 min unterzogen. Die nachfolgende Tabelle 6 zeigt die dabei auftretenden Wellenlängenänderungen, die mit einem handelsüblichen Spektrometer gemessen wurden.

(CAB = Celluloseacetobutyrat)

40

Tabelle 6

	Probe	Änderungen der Wellenlänge bei Einbrenntemperatur	
		80°C zu 130°C	80°C zu 160°C
5	Beispiel 8	0 nm	0 nm
	Vgl.bsp. 3a	- 4 nm	- 4 nm
	Vgl.bsp. 3b	- 10 nm	- 10 nm
	Vgl.bsp. 4a	- 3 nm	- 4 nm
10	Vgl.bsp. 4b	- 13 nm	- 13 nm

Beispiel 10: Untersuchung des Einflusses der Strahlungsdauer sowie der Strahlungsleistung auf die Farbshift-Beständigkeit.

Schichten im Dickebereich um 1  $\mu\text{m}$  können bei vorteilhaft hoher Giessgeschwindigkeit beschichtet werden. Damit verringert sich auch die Verweilzeit in der Härtungszone. Der Einfluss einer erhöhten Giessgeschwindigkeit unter ansonsten gleichen Bedingungen auf die Farbshift-Beständigkeit der erhaltenen cholesterischen Schichten soll in folgender Versuchsreihe untersucht werden. Ausserdem soll überprüft werden, ob durch Veränderung der Strahlungsleistung die Farbshift-Beständigkeit ebenfalls beeinflusst werden kann.

Zur Durchführung der Versuchsreihe stellt man eine Beschichtungsmasse folgender Zusammensetzung her:

9,55 g Nemat der Formel (H)  
 23,33 g THF, NaOH getrocknet  
 0,45 g Verdriller der Formel (B)  
 0,10 g Byk 361, 10%ig in THF  
 0,20 g Irgacure 184

Die Beschichtung erfolgt für die Ansätze A, B, C, D, D1, D2 und D3 unter den in Tabelle 7 angegebenen Giessgeschwindigkeiten und Lampenleistungswerten unter ansonsten gleichen Bedingungen (offener Giesser, 3  $\mu\text{m}$  Spaltbreite, Trägerfolie Teijin K7, 14  $\mu\text{m}$  Dicke, Trocknungstemperatur 85°C, Temperatur der UV-Walze 100°C, Lampenleistung 100% = 120 Watt/cm). Mit den auf diese Weise erhaltenen geträgerten cholesterischen Schichten wird nach Bestimmung der Schichtdicke der oben beschriebene Xyloctest durchgeführt. Ausser-

dem wird die Veränderung des Reflexionsmaximums sowie stichpunktartig die Haftkraft der cholesterischen Schicht auf dem Träger bestimmt.

## 44

ger. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Ausserdem ist in Tabelle 9 für jeden Versuchsansatz die Verweilzeit im UV-Härtungsbereich angegeben.

- 5 Aus den angegebenen Farbshift-Werten sowie dem Produkt aus Lampenleistung (in Watt/cm) und der Verweilzeit UV (in ms) lässt sich ein mathematischer Zusammenhang ermitteln. Die Korrelation zwischen beiden Parametern ist in Figur 3 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass man durch gezielte Erhöhung des Produkts aus
- 10 Lampenleistung und Verweilzeit die Farbshift-Beständigkeit cholesterischer Schichten und folglich der aus den Schichten hergestellten Pigmente gezielt verbessern kann.

15 Tabelle 7:

Versuchsnummer	Giessgeschwindigkeit	Lampenleistung
A	10 m/min	100%
B	20 m/min	100%
20 C	30 m/min	100%
D	40 m/min	100%
D1	40 m/min	80%
D2	40 m/min	60%
25 D3	40 m/min	40%

Tabelle 8:

Num- mer	Giessgeschw.	Lampenleistung	$\Delta$ Reflexionsmaximum nach Xylolbehandlung [nm]
A	10 m/min	100%	+ 1
B	20 m/min	100%	- 6
35 C	30 m/min	100%	-10
D	40 m/min	100%	-10
D1	40 m/min	80%	-15
D2	40 m/min	60%	-21
40 D3	40 m/min	40%	-38

45

Tabelle 9:

	Num- mer	Giessgeschwindig- keit/Verweilzeit UV	Lampenleistung	$\Delta$ Refl.max. (nm)	Haftung (cN)
5	A	10 m/min / 120 msec	100% / 120 W/cm	+ 1	> 7,5
	B	20 m/min / 60 msec	100% / 120 W/cm	- 6	
	C	30 m/min / 40 msec	100% / 120 W/cm	- 10	
	D	40 m/min / 30 msec	100% / 120 W/cm	- 10	3,7
10	D1	40 m/min / 30 msec	80% / 96 W/cm	- 15	
	D2	40 m/min / 30 msec	60% / 72 W/cm	- 21	
	D3	40 m/min / 30 msec	40% / 48 W/cm	- 36	0

15

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

- 5 1. Cholesterisches Schichtmaterial, umfassend wenigstens eine dreidimensional vernetzte, orientierte cholesterische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzte(n) cholesterische(n) Schicht(en) keinen durch externe Stimuli induzierbaren Farbshift zeigt (zeigen).
- 10 2. Cholesterisches Schichtmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die externen Stimuli ausgewählt sind unter Veränderungen der Temperatur des Schichtmaterials, wie insbesondere Erwärmen, Einwirken von Verdünnungsmitteln auf das Schichtmaterial und Kombinationen davon.
- 15 3. Cholesterisches Schichtmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es keinen Farbshift zeigt bei
- 20 a) Änderung der Temperatur im Bereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ ;
- b) Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von  $80$  bis  $160^{\circ}\text{C}$  und gleichzeitiger Einwirkung eines Verdünnungsmittels; und/oder
- 25 c) 15-minütiger Behandlung bei  $80^{\circ}\text{C}$  in Xylol und anschließendem Trocknen.
- 30 4. Cholesterisches Schichtmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reflexionsmaximum der cholesterischen Schicht nach der Xylolbehandlung um nicht mehr als etwa  $10\text{ nm}$  in den höheren oder niedrigeren Wellenlängenbereich verschiebbar ist.
- 35 5. Cholesterisches Schichtmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die cholesterische Schicht eine mittlere Trockenschichtdicke von weniger als etwa  $5\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere weniger als etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner oder gleich etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$ , aufweist.
- 40 6. Cholesterisches Schichtmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die cholesterische



2

7. Cholesterisches Schichtmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mehrere farbshiftbeständige cholesterische Schichten gleicher oder verschiedener Dicke und gleicher oder verschiedener chemischer Zusammensetzung umfasst.
8. Cholesterisches Pigment, umfassend wenigstens eine vernetzte orientierte cholesterische Schicht, mit einer mittleren Teilchengrösse im Bereich von 5 bis 50  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von 0,2 bis 5  $\mu\text{m}$ , dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzte(n) cholesterische(n) Schicht(en) keinen visuell erkennbaren Farbshift zeigt (zeigen).
9. Verfahren zur Herstellung eines cholesterischen Schichtmaterials nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch:
  - a) Aufgiessen und dabei Orientieren einer cholesterischen Beschichtungsmasse, die wenigstens eine vernetzbare Substanz umfasst, auf einen Träger unter Ausbildung einer ersten cholesterischen Schicht, wobei der Träger im Wesentlichen chemisch inert gegenüber der aufzutragenden cholesterischen Schicht ist;
  - b) Trocknen und Vernetzung der aufgetragenen Schicht, wobei die Bedingungen so gewählt werden, dass die erhaltene Schicht keinen visuell erkennbaren Farbshift zeigt;
  - c) Entfernen des Schichtmaterials vom Träger, nachdem gegebenenfalls eine oder mehrere weitere orientierte, cholesterische Schichten auf die gemäss Schritt a) erhaltenen Schicht aufgetragen wurden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Träger eingesetzt wird, der die Orientierung der darauf aufgegossenen cholesterischen Schicht während der Trocknung und Härtung nicht stört.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger gegenüber der auf ihn aufgegosse-  
nen, getrockneten und vernetzten ersten cholesterischen Schicht eine Haftkraft von weniger als etwa 1 cN besitzt.

Im Verbund mit gegebenenfalls weiteren Schichten selektiv von

## 3

der ersten, auf dem Träger befindlichen Schicht entfernbar ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist unter einem Kunststoff-, Metall-, Glas- oder Keramikträger.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoffträger eine Releaseschicht aus vernetztem, vorzugsweise orientiertem, cholesterischem Material umfasst, auf welche die erste cholesterische Schicht aufgegossen wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftkraft zwischen Kunststoffträger und Releaseschicht mindestens etwa zweifach grösser ist als die Haftkraft zwischen Releaseschicht und erster cholesterischer Schicht.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmassen für die cholesterische(n) Schicht(en) und der Releaseschicht unabhängig voneinander eine Viskosität im Bereich von etwa 1 bis 50 mPas besitzen und die Beschichtungsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 1 bis 800 m/min liegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der cholesterischen Schicht(en) und der gegebenenfalls vorliegenden cholesterischen Releaseschicht durch Elektronenstrahlen oder UV-Strahlung bei gleichzeitigem Erwärmen der zu härtenden Schicht erfolgt, wobei die Strahlerleistung im Bereich von etwa 50 bis 200 Watt/cm liegt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichttemperatur während der Strahlungshärtung mindestens 60°C, insbesondere mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 90°C, beträgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zuletzt aufgetragene cholesterische Schicht eine weitere Trägerfolie aufbringt und die eine oder mehreren cholesterischen Schichten im Verbund vom Träger entfernt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die cholesterischen Schichten vom Träger durch Abblasen mit Druckluft, Wasserstrahl,

4

Wasserdampf oder mit Hilfe einer Rakel entfernt und zu Pigmenten vermahlt.

21. Zusammensetzung, enthaltend wenigstens ein cholesterisches Pigment nach Anspruch 8.
22. Verwendung von Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder von Pigmenten nach Anspruch 8 im Fahrzeug- oder Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, in optischen Bauelementen, wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, bei Geschenkartikeln, bei Schreibutensilien, oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor, bei Druckzeugnissen aller Art, bei der Herstellung von Lacken oder Farben, zur fälschungerscherwerenden Bearbeitung von Gegenständen.
23. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 21 zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.
24. Polarisator, umfassend ein Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gegebenenfalls aufgetragen auf eine Trägerfolie.
25. Breitbandpolarisator, umfassend ein Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer Anzahl von 3 bis 20 cholesterischer Schichten mit aufeinander abgestimmten Reflexionsmaxima, wobei der Polarisator eine Gesamtdicke (ohne Trägerfolie) im Bereich von etwa 2 bis 50 µm besitzt.

Cholesterisches Schichtmaterial mit verbesserter Farbshiftstabilität und Verfahren zu dessen Herstellung.

## 5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft cholesterisches Schichtmaterial mit verbesserter Farbshiftstabilität, daraus hergestellte Pigmente sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10

15

20

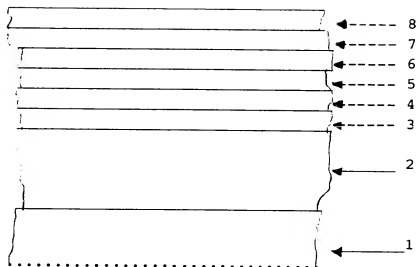
25

30

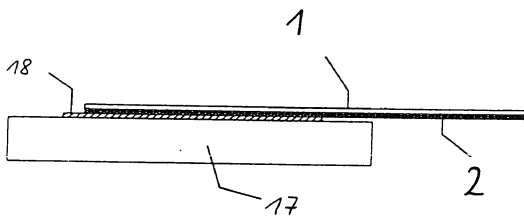
35

40

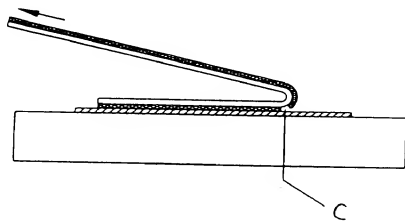
Figur 1



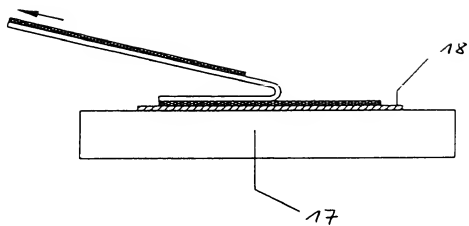
Figur 2A



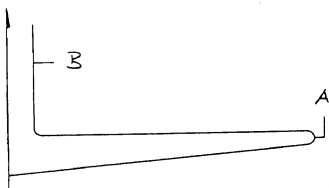
Figur 2B



Figur 2C



Figur 2D



Figur 3

